



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04284847 A**(43) Date of publication of application: **09.10.92**

(51) Int. Cl.
B01J 23/56
B01D 53/36
B01D 53/36
B01J 23/58

(21) Application number: **03073610**(22) Date of filing: **14.03.91**(71) Applicant: **N E CHEMCAT CORP**

(72) Inventor:
KAYANO KUNIHIDE
YAMADA SADAJI
FUNABIKI MASAKI

(54) **EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST
EXCELLENT IN HEAT RESISTANCE AND ITS
PREPARATION**

(57) Abstract:

PURPOSE. To develop a catalyst showing excellent purifying capacity to the exhaust gas discharged from the internal combustion engine of a car even at low temp. and even after high temp. endurance.

CONSTITUTION: An exhaust gas purifying catalyst is constituted by supporting at least one kind of a platinum group element, activated alumina, cerium oxide, zirconium oxide stabilized with cerium oxide and oxide of one or more kinds of a metal selected from lanthanum, yttrium, neodymium and an element selected from the Groups IIA,

IIIB and an arbitrary zirconium compound on a support having a monolithic structure. In the case of the evaluation on a purifying rate at low temp. after high temp. endurance, this catalyst can enhance a purifying rate against all of prescribing substances (CO, HC, NOx) as compared with a conventional catalyst.

COPYRIGHT: (C)1992.JPO&Japio

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/56	3 0 1 A	8017-4G		
B 0 1 D 53/36		C 9042-4D		
	1 0 4 A	9042-4D		
B 0 1 J 23/58		A 8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平3-73610
 (22) 出願日 平成3年(1991)3月14日

(71) 出願人 000229198
 エヌ・イーケムキヤット株式会社
 東京都港区浜松町2丁目4番1号
 (72) 発明者 茅野 邦秀
 静岡県沼津市原S15-1
 (72) 発明者 山田 貞二
 静岡県富士宮市小泉2231-68
 (72) 発明者 船曳 正起
 静岡県三島市一番町18-25
 (74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐熱性に優れた排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高温耐久後においても、より低温において自動車等の内燃機関から排出される排気ガスの優れた浄化性能を示す触媒を開発することを目的とした。

【構成】 一体構造を有する支持体上に、触媒成分として、白金族元素の少なくとも一種、活性アルミナ、酸化セリウム、酸化セリウムとランタン、プラセオジウム、イットリウム、ネオジウム、2A族および3B族から選ばれた1種類または1種類以上の金属酸化物により安定化されたジルコニウム酸化物及び、任意にジルコニウム化合物を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒及びその製造方法。

【効果】 上記触媒により、高温耐久後の低温における浄化率にて評価した場合、従来の触媒に比べ、すべての規制物質(CO、HC、NO_x)について浄化率を向上させる触媒を提供することが可能となった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一体構造を有する支持体上に、触媒成分として

- (A) 白金族元素の少くとも1種
- (B) 活性アルミナ
- (C) 酸化セリウム

および

- (D) 安定化されたジルコニウム酸化物

を含有し、かつ、該安定化されたジルコニウム酸化物が2A族元素、3B族元素、イットリウム、ランタン、プラセオジムおよびネオジムからなる群から選択した少くとも1種の元素の酸化物ならびに酸化セリウムで安定化されたジルコニウム酸化物であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 一体構造を有する支持体上に、触媒成分として

- (A) 白金族元素の少くとも1種
- (B) 活性アルミナ
- (C) 酸化セリウム
- (D) 安定化されたジルコニウム酸化物

および

- (E) ジルコニウム化合物

を含有し、かつ、該安定化されたジルコニウム酸化物が2A族元素、3B族元素、イットリウム、ランタン、プラセオジムおよびネオジムからなる群から選択した少くとも1種の元素の酸化物ならびに酸化セリウムで安定化されたジルコニウム酸化物であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 白金族元素の少くとも1種が白金およびロジウムである請求の範囲第1項または第2項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 安定化されたジルコニウム酸化物が50～98重量%の酸化ジルコニウム

1～25重量%の酸化セリウム

ならびに1～25重量%の2A族元素、3B族元素、イットリウム、ランタン、プラセオジムおよびネオジムからなる群から選択した少くとも1種の元素の酸化物を含んでなるものである請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 (a) 白金族元素の少くとも1種を含有する活性アルミナを調製する工程

(b) 該白金族元素を含有する活性アルミナ、酸化セリウムおよび安定化されたジルコニウム酸化物を含有し、かつ該安定化されたジルコニウム酸化物が2A族元素、3B族元素、イットリウム、ランタン、プラセオジムおよびネオジムからなる群から選択した少くとも1種の元素の酸化物ならびに酸化セリウムで安定化されたジルコニウム酸化物であるスラリーを調製する工程

(c) 一体構造を有する支持体上に、該スラリーを付着させて焼成する工程を特徴とする請求の範囲第1項記載

の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項6】 (a) 白金族元素の少くとも1種を含有する活性アルミナを調製する工程

(b) 該白金族元素を含有する活性アルミナ、酸化セリウム、安定化されたジルコニウム酸化物およびジルコニウム化合物を含有し、かつ該安定化されたジルコニウム化合物が2A族元素、3B族元素、イットリウム、ランタン、プラセオジムおよびネオジムからなる群から選択した少くとも1種の元素の酸化物ならびに酸化セリウムで安定化されたジルコニウム化合物であるスラリーを調製する工程

(c) 一体構造を有する支持体上に、該スラリーを付着させて焼成する工程を特徴とする請求の範囲第2項記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項7】 白金族元素の少くとも1種が白金およびロジウムである請求の範囲第5項または第6項記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項8】 安定化されたジルコニウム酸化物が50～98重量%の酸化ジルコニウム

1～25重量%の酸化セリウム

ならびに1～25重量%の2A族元素、3B族元素、イットリウム、ランタン、プラセオジムおよびネオジムからなる群から選択した少くとも1種の元素の酸化物を含んでなるものである請求の範囲第5～8項のいずれかに記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】 本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関する。詳しくは、本発明は、高温耐久後においても、従来の触媒に比べ、より低温における優れた排気ガス浄化性能を示す触媒及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 自動車等の内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)及び窒素酸化物(NOx)を同時に除去する三元触媒では、現在主として白金、ロジウム等の白金族元素、及び低温活性向上のために酸素貯蔵効果をもつ酸化セリウムが用いられている。

【0003】 しかし、白金族元素と酸化セリウムを含む触媒は、800℃以上の高温においては、酸化セリウムの酸素貯蔵効果が著しく低下し、劣化し易いことが知られている。このため、酸化セリウムの結晶化を抑制し酸素貯蔵効果を保持させるために、セリウム以外の希土類金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、ジルコニウム化合物を添加する数多くの方法が開示されている。(例えば、特開昭54-58347号、特開昭63-116741号)。

【0004】 また、最近の三元触媒においては、高価なロジウムを有効利用するために、二層以上の構造を持

ち、その外層にロジウムを含む触媒も用いられ始め、主流となりつつある。この触媒においては、ロジウムとアルミナのシンタリングによる触媒性能の低下を防ぐために、酸化ジルコニウムを添加することが有効であることが知られている。またこの触媒においては、ロジウムと酸化ジルコニウムとの相互作用により、触媒性能が向上するとされている。(例えば、特開昭61-222539号、特開昭63-88040号)。

【0005】しかしながら、酸化ジルコニウムは、高温に晒された場合、その結晶が触媒性能を持つ準安定化正方晶系から不活性な単斜晶系へ変化し、ロジウムと酸化ジルコニウムとの相互作用による触媒性能への寄与が小さくなり、触媒性能は低下する。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、高温耐久後においても、より低温において優れた排気ガス浄化性能を示す触媒を開発することを目的とした。

【0007】

【問題を解決するための手段】本発明者らは、前記問題点を解決すべく鋭意研究の結果、排気ガス浄化用触媒の高温耐久後の低温活性を向上させるために、従来の白金族元素の少なくとも1種、活性アルミナ、酸化セリウム、及び任意にジルコニウム化合物を含む触媒に、耐熱性を有し、かつ、特異な酸素貯蔵性能を有する、酸化セリウムとランタン、プラセオジウム、イットリウム、ネオジウム、2A族および3B族から選ばれた1種または1種以上の金属の酸化物により安定化されたジルコニウム酸化物を組み合わせていることが極めて有効であることを見いだした。

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】本発明においては、安定化ジルコニウム酸化物の添加が、高温耐久後の低温活性の向上に好ましい結果を示す。

【0010】ジルコニウム酸化物は高温になると準安定正方晶系から単斜晶系へと構造変化するが、共沈法あるいは含浸法により調製された安定化ジルコニウム酸化物は触媒活性を有する準安定正方晶系の構造を高温においても保持している。

【0011】また、この安定化ジルコニウム酸化物は、比表面積の減少率が小さく、900℃においても35m²/g以上の表面積をもつ耐熱性を有する。

【0012】さらに、高温、例えば1000℃での焼成後においても、この安定化ジルコニウム酸化物は、セリウムとジルコニウムのみから成る共沈法あるいは含浸法によって調製された2成分系安定化ジルコニウム酸化物より大きな酸素貯蔵能を示す。この特異な酸素貯蔵能を持つ安定化ジルコニウム酸化物と、従来から知られている酸素貯蔵能を持つ酸化セリウムとの両者を組み合わせることによって本発明の触媒を完成した。

【0013】先ず最初に本発明の触媒について説明する。

【0014】本発明の排気ガス浄化用触媒は、一体構造を有する支持体上に触媒成分として、白金族元素の少なくとも1種、活性アルミナ、酸化セリウム及び安定化ジルコニウム酸化物及び任意にジルコニウム化合物を含んでなる排気ガス浄化用触媒である。

【0015】また、本発明の触媒は、支持体上に形成された触媒成分のウォッシュコート層が、2層または2層以上の構造を有していても差し支えない。

【0016】該一体構造を有する支持体としては、耐火性金属酸化物または耐火性金属から構成された支持体が用いられる。その形状は、ハニカム状、三次元網状構造を持つた発泡体などである。耐火性金属酸化物としては、コーゼライト、ムライト、 α -アルミナ、シリマナイト、珪酸マグネシウム、ジルコン、ペントライト、スポジューメント、アルミノ珪酸塩などを挙げることができる。また、耐火性金属としては、耐火性鉄基合金、耐火性ニッケル基合金、耐火性クロム基合金などを挙げることができる。これら一体構造を有する支持体のうち、コーゼライトから構成されたハニカム状支持体が最も好ましく用いられる。

【0017】該白金族元素としては、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、が挙げられ、CO、HC、NO_xを同時に浄化させる目的から、白金とロジウムが含まれることが望ましい。白金の重量は、必要な触媒活性が得られる限り如何なる量でもよいが、通常触媒1リッター当たり、0.1~10g、好ましくは0.1~3gである。また、ロジウムの重量は、必要な触媒活性が得られる限り如何なる量でもよいが、通常触媒1リッター当たり0.02~2g、好ましくは0.02~0.7gである。

【0018】該活性アルミナは、例えば γ -アルミナが好ましく、その比表面積は、10~300m²/gであることが望ましく、その重量は通常触媒1リッター当たり30~200g、好ましくは40~120gである。

【0019】該酸化セリウムは、10~300m²/gの比表面積を持ち、その重量は通常触媒1リッター当たり10~150g、好ましくは10~50gである。

【0020】該ジルコニウム化合物としては、酸化ジルコニウム、および水酸化ジルコニウムが好ましく、その重量は、該触媒1リッター当たり、酸化ジルコニウムに換算して0.1~30g、好ましくは1~25gである。

【0021】該安定化ジルコニウム酸化物(酸化セリウムとランタン、プラセオジウム、イットリウム、ネオジウム、2A族および3A族から選ばれた1種または1種以上の金属酸化物により安定化されたジルコニウム酸化物)は共沈法または含浸法により調製される。

【0022】該安定化ジルコニウム酸化物は、10~150m²/g、好ましくは50~80m²/gの比表面積を持ち、その重量は通常触媒1リッター当たり1~100

g、好ましくは、5～50gである。

【0023】該安定化ジルコニウム酸化物は1～25重量%、好ましくは5～15重量%の酸化セリウムと1～25重量%、好ましくは5～15重量%のランタン、プラセオジム、イットリウム、ネオジム、2A族および3B族から選ばれた1種類または1種類以上の金属の酸化物と50～98重量%、好ましくは70～90重量%の酸化ジルコニウムより構成される。上記範囲外ではジルコニウムが安定化されず比表面積および酸素貯蔵能の低下を招く。

【0024】安定化ジルコニウム酸化物の調製

安定化ジルコニウム酸化物は共沈法あるいは含浸法によって調製することができる。

【0025】共沈法の場合は、水溶性ジルコニウム塩、例えば硝酸ジルコニル、硫酸ジルコニル等と水溶性セリウム塩、例えば硝酸セリウム、硫酸セリウム等及び水溶性ランタン塩、水溶性アルミニウム塩、水溶性プラセオジム塩、水溶性カルシウム塩、水溶性イットリウム塩、水溶性ネオジム塩、水溶性ホウ素塩、水溶性バリウム塩、例えば硝酸ランタン、酢酸ランタン、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸プラセオジム、硫酸プラセオジム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、硝酸イットリウム、硫酸イットリウム、硝酸ネオジム、硫酸ネオジム、ホウ酸、硝酸バリウム、水酸化バリウム等より選ばれた1種類または1種類以上の塩を同時または別々に溶解する。水溶性ジルコニウム塩と水溶性セリウム塩及び水溶性ランタン塩、水溶性アルミニウム塩、水溶性プラセオジム塩、水溶性カルシウム塩、水溶性イットリウム塩、水溶性ネオジム塩、水溶性ホウ素塩、水溶性バリウム塩は、得られる酸化セリウムとランタン、プラセオジム、イットリウム、ネオジム、2A族および3B族から選ばれた1種または2種以上の金属酸化物により安定化されたジルコニウム酸化物の目的とする重量比に従つて所定の量比で用いることができる。上で生成した水溶性ジルコニウム塩と水溶性セリウム塩および水溶性ランタン塩、水溶性アルミニウム塩、水溶性プラセオジム塩、水溶性カルシウム塩、水溶性イットリウム塩、水溶性ネオジム塩、水溶性ホウ素塩、水溶性バリウム塩より選ばれた1種または1種以上の塩の水溶液中に、1～10重量パーセント、好ましくは2～7重量パーセントのアルカリ水溶液、好ましくはアンモニア水溶液を、0～80℃、好ましくは10～40℃の温度で、必要に応じて加圧又は減圧下で、水溶液を十分に攪拌しながら、好ましくは、徐々に加え、水溶液のpHを6～10、好ましくは、7～9の間に調節して沈澱物を生成させることができる。

【0026】沈澱物は生成後、さらに10分～10時間、好ましくは20分～3時間攪拌した後、1～100時間、好ましくは5～20時間放置して沈澱物を熟成させることが好ましい。

【0027】この沈澱物は、吸引ろ過後、純水による洗浄と吸引ろ過を2～10回、好ましくは3～5回繰り返して洗い、沈澱物のケーキとすることができる。このケーキは、50～200℃、好ましくは70～150℃の温度で乾燥した後、300～1000℃、好ましくは600～900℃の温度で30分～10時間好ましくは、1～5時間焼成し、安定化ジルコニウム酸化物とすることができる。

【0028】含浸法の場合は水溶性セリウム塩、例えば硝酸セリウム、硫酸セリウム等及び水溶性ランタン塩、水溶性アルミニウム塩、水溶性プラセオジム塩、水溶性カルシウム塩、水溶性イットリウム塩、水溶性ネオジム塩、水溶性ホウ素塩、水溶性バリウム塩、例えば硝酸ランタン、酢酸ランタン、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸プラセオジム、硫酸プラセオジム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、硝酸イットリウム、硫酸イットリウム、硝酸ネオジム、硫酸ネオジム、ホウ酸、硝酸バリウム、水酸化バリウム等より選ばれた1種類または1種類以上の塩を同時または別々に溶解したものを酸化ジルコニウムまたは水酸化ジルコニルに得られる酸化セリウムとランタン、プラセオジム、イットリウム、ネオジム、2A族および3B族から選ばれた1種類または1種類以上の金属酸化物により安定化されたジルコニウム酸化物の目的とする重量比に従つて所定の量比で含浸し50～200℃、好ましくは70～150℃の温度で乾燥した後、300～1000℃、好ましくは600～900℃の温度で30分～10時間好ましくは、1～5時間焼成し、安定化ジルコニウム酸化物とすることができる。

【0029】白金族元素を含む活性アルミナの調製

活性アルミナ（例えばγ-アルミナ）をミキサーに入れる。この活性アルミナの粒径は、1～100ミクロン（μ）、好ましくは1～50μ、更に好ましくは1～30μであることが望ましい。ここで、活性アルミナ中に酸化セリウム及び／もしくは安定化ジルコニウム酸化物の一部を混合させておいても良い。

【0030】この活性アルミナに、例えば、好ましくは白金化合物（例えば、水酸化白金酸アミン、塩化白金酸）を加える。白金化合物は、γ-アルミナをミキサーで攪拌しながら、少量ずつ添加することもできるし、一度に添加することもできる。白金化合物は、溶液（例えば、水溶液）、または懸濁液（例えば、水性懸濁液）として添加することができる。添加する白金化合物の重量は、活性アルミナ1kg当り、白金に換算し、1～100gであってよく、白金化合物の溶液として100～500mlであってよい。

【0031】ついで、例えば、好ましくはロジウム化合物（例えば、硝酸ロジウム、塩化ロジウム）を、上記活性アルミナと白金化合物を含有する混合物に、少量ずつ添加することもできるし、一度に添加することもでき

る。ロジウム化合物は、溶液または懸濁液として添加することができる。添加するロジウム化合物の重量は、活性アルミナ1kg当り、ロジウムに換算し、0.2~50gであってよく、ロジウム化合物の溶液として100~500mlであってよい。

【0032】白金化合物とロジウム化合物を同時に添加することもできる。

【0033】続いて、酢酸の溶液、好ましくは10~40重量%の酢酸水溶液を、上記白金族化合物と活性アルミナを含有する混合物に加える。酢酸溶液は、この混合物をミキサーで攪拌しながら少量ずつ加えることが好ましい。加える酢酸の量は、活性アルミナ1kg当り100~300mlであることができる。

【0034】尚上記方法により、白金化合物を含む活性アルミナとロジウム化合物を含む活性アルミナとを別々に調製することも出来る。

【0035】スラリーの調製

上記の方法で得た白金族元素を含む活性アルミナ、酸化セリウム、安定化ジルコニウム酸化物、酢酸、及び純水、及び任意にジルコニウム化合物をミルに導入して粉砕し、スラリーを生成させる。

【0036】酸化セリウムの重量は、活性アルミナ1kg当り50~500g、好ましくは150~400gである。

【0037】ジルコニウム化合物としては、酢酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、酸化ジルコニウム及び水酸化ジルコニルが好ましい。ジルコニウム化合物の重量は、活性アルミナ1kg当り、酸化ジルコニウムに換算し、1~430g、好ましくは70~350g、更に好ましくは100~290gである。

【0038】安定化ジルコニウム酸化物は1~25重量%、好ましくは5~15重量%の酸化セリウムと1~25重量%、好ましくは5~15重量%のランタン、プラセオジウム、イットリウム、ネオジウム、2A族および3B族から選ばれた1種類または1種類以上の金属の酸化物と50~98重量%、好ましくは70~90重量%の酸化ジルコニウムより構成される。該安定化ジルコニウム酸化物は、10~150m²/g、好ましくは50~80m²/gの比表面積を持ち、安定化ジルコニウム酸化物の重量は、添加する場合活性アルミナ1kg当り、10~980g、好ましくは50~700gである。

【0039】酢酸は、好ましくは60~90重量%の水溶液として、活性アルミナ1kg当り50~300mlであることができ、純水の量は、活性アルミナ1kg当り50~1000mlであることができる。

【0040】ミルによる上記粉砕により、スラリー中の混合物の平均粒子径は、0.1~10μ、好ましくは1~5μにすることができる。

【0041】生成したスラリーを容器に移し、純水を加えて所定の比重を有するスラリーとする。この比重は、

例えば1.20~1.75g/mlとすることができる。

【0042】スラリーの一体構造を有する支持体への付着

上記スラリーを、一体構造を有する支持体上に付着させる。

【0043】スラリーは、一体構造を有する支持体に、例えば1~60秒間、好ましくは3~10秒間付着させた後、セル内の余分なスラリーを空気流で取り除く。つぎに、スラリーを付着させた支持体を例えば熱風で、好ましくは20~100℃の熱風で、少なくとも50%の水分、好ましくは90%の水分を取り除く。この様にして水分を除去した後、200~900℃、好ましくは300~800℃の温度で10分~10時間、好ましくは15~60分間、例えば空气中で焼成しても良い。焼成に当り、支持体の温度を徐々に上げる時には、上記乾燥(水分の除去)を省略してもよい。

【0044】上記のスラリー付着工程により、一体構造を有する支持体にこの支持体1リッター当り、白金とロジウムを含むアルミナを30~200g、酸化セリウムを10~150g、及び安定化ジルコニウム酸化物を1~100g、及び任意にジルコニウム化合物を酸化ジルコニウムに換算して0.1~30g付着させることができる。

【0045】以下に本発明の実施例を説明する前に、以下の実施例、比較例及び試験例で使用する安定化ジルコニウム酸化物の製法を参考例1として説明する。

【0046】

【参考例1】後記実施例等で使用する安定化ジルコニウム酸化物は共沈法の場合は下記の方法で調製した。硝酸ジルコニルを酸化ジルコニウムに換算し、850gと、硝酸セリウムを酸化セリウムに換算し100gと、硝酸アルミニウムを酸化アルミニウムに換算し50gとを、純水15lに溶解し、充分に攪拌混合した。この水溶液中に、3重量パーセントのアンモニア水5lを室温下充分に攪拌しながら徐々に滴下した。更に、pHを7~8の間に制御するため、同濃度のアンモニア水を滴下し続け、沈澱物を生成させた。沈澱物を生成させた後、更に1時間攪拌し、沈澱物を熟成させるため、一晩放置した。この沈澱物を受引る過後、純水20lで、洗浄、及び受引る過程を繰り返す、ケーキを得た。このケーキを110℃にて乾燥後、800℃にて3時間焼成し、酸化セリウムと酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムの重量比が10/5/35の安定化ジルコニウム酸化物Z A 1を得た。同様にして酸化セリウム/酸化ランタン、酸化ネオジウム、酸化プラセオジウム、酸化カルシウム、酸化イットリウムのうちの1種/酸化ジルコニウムの重量比が10/5/35の安定化ジルコニウム酸化物(酸化ランタン、酸化プラセオジウム、酸化カルシウム、酸化イットリウム、酸化ネオジウムの順でZ B 1、Z C 1、Z D 1、Z E 1、Z F 1と称する。)、酸化セリウム/酸化ネオジ

ム/酸化ジルコニウムの重量比が5/5/90、10/10/80及び15/15/70の安定化ジルコニウム酸化物(記述順にZF2、ZF3、ZF4と称する。)及び酸化セリウム/酸化ネオジム/酸化アルミニウム/酸化ジルコニウムの重量比が10/5/5/80、酸化セリウム/酸化プラセオジム/酸化アルミニウム/酸化ジルコニウムの重量比が10/5/5/80の安定化ジルコニウム酸化物(記述順にZG、ZHと称する。)を調製した。

【0047】含浸法の場合は硝酸セリウムを酸化セリウムに換算し100gと、硝酸ネオジムを酸化ネオジムに換算し50gとを、純水500mlに溶解し、充分に攪拌混合した後、酸化ジルコニウムとして850gの水酸化ジルコニウムに攪拌混合しながら徐々に滴下した。さらに1時間攪拌混合後110℃にて乾燥後、700℃で3時間焼成し酸化セリウムと酸化ネオジムと酸化ジルコニウムの重量比が10/5/85の安定化ジルコニウム酸化物Z1を得た。

【0048】比較の為セリウムとジルコニウムのみから成る2成分系安定化ジルコニウム酸化物ZJ(酸化セリウム/酸化ジルコニウム重量比:10/90)を硝酸セリウムを酸化セリウムとして100g、硝酸ジルコニウムを酸化ジルコニウムとして900g使用したこと以外は、上記した共沈法の場合と同様の方法にて得た。

【0049】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

【0050】

【実施例1】(a) BET表面積が150m²/g及び平均粒子径が30μの活性アルミナ1.0kgをミキサーに入れ、該活性アルミナを攪拌しながら、白金15.5gを含む水酸化白金酸のアミン水溶液300mlを少量ずつ滴下し、均一に分散させた。続いて、ロジウム3.2gを含む硝酸ロジウム水溶液150mlを少量ずつ滴下し、均一に分散させた。

【0051】最後に、25重量%の酢酸100mlを少量ずつ滴下し、均一に分散させ、白金及びロジウムを含有する(Pt/Rh=重量比:5/1)アルミナ粉末を調製した。

【0052】(b) (a)の工程で得られた白金及びロジウムを含むアルミナ粉末を乾燥重量にて640g、平均粒子径が15μの酸化セリウムを240g、酢酸ジルコニウムを酸化ジルコニウムとして40g、参考例1で調製した安定化ジルコニウム酸化物Z A 1(酸化セリウム/酸化アルミニウム/酸化ジルコニウム重量比:10/5/85)を80g、90重量%酢酸を71ml、及び純水550mlをミルに導入し、混合粉砕した後に、アルミナスラリーを得た。粉砕時間は、スラリー中の粒子径の90%以上が、9.0μ以下となるまでとした。

【0053】(c) (b)の工程で得られたスラリーに、純水を加えて比重を1.65g/mlに調整し、希釈

スラリーを得た。この希釈スラリー中に、直径93mm、長さ147.5mmの円筒形のコージエライト製モノリス担体(体積1.0リッター、400セル/in²)を5秒間浸漬し、これを希釈スラリーから引き上げた後、空気にて余分なスラリーを取り除いた。更に、30~60℃にて乾燥後、500℃にて30分間焼成し、触媒Aを得た。

【0054】上記の(a)(b)(c)の一連の工程において得られた触媒Aは、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4g、アルミナ80g、酸化セリウム30g、酸化ジルコニウム5g、及び安定化ジルコニウム酸化物Z A 1(酸化セリウム/酸化アルミニウム/酸化ジルコニウム重量比:10/5/85)10gを含んでいた。

【0055】

【実施例2】実施例1の(b)の工程において、安定化ジルコニウム酸化物Z A 1の代わりに参考例1で調製した安定化ジルコニウム酸化物Z B 1(酸化セリウム/酸化ランタン/酸化ジルコニウム重量比:10/5/85)を添加したこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4g、アルミナ80g、酸化セリウム30g、酸化ジルコニウム5g、及び安定化ジルコニウム酸化物Z B 1(酸化セリウム/酸化ランタン/酸化ジルコニウム重量比:10/5/85)10gを含む触媒Bを得た。

【0056】

【実施例3】実施例1の(b)の工程において、安定化ジルコニウム酸化物Z A 1の代わりに参考例1で調製した安定化ジルコニウム酸化物Z C 1(酸化セリウム/酸化プラセオジム/酸化ジルコニウム重量比:10/5/85)を添加したこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4g、アルミナ80g、酸化セリウム30g、酸化ジルコニウム5g、及び安定化ジルコニウム酸化物Z C 1(酸化セリウム/酸化プラセオジム/酸化ジルコニウム重量比:10/5/85)10gを含む触媒Cを得た。

【0057】

【実施例4】実施例1の(b)の工程において、安定化ジルコニウム酸化物Z A 1の代わりに参考例1で調製した安定化ジルコニウム酸化物Z D 1(酸化セリウム/酸化カルシウム/酸化ジルコニウム重量比:10/5/85)を添加したこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4g、アルミナ80g、酸化セリウム30g、酸化ジルコニウム5g、及び安定化ジルコニウム酸化物Z D 1(酸化セリウム/酸化カルシウム/酸化ジルコニウム重量比:10/5/85)10gを含む触媒Dを得た。

【0058】

【実施例5】実施例1の(b)の工程において、安定化ジルコニウム酸化物Z A 1の代わりに参考例1で調製し

た安定化ジルコニウム酸化物Z E 1 (酸化セリウム/酸化イットリウム/酸化ジルコニウム重量比: 10/5/85) を添加したこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 g、酸化ジルコニウム5 g、及び安定化ジルコニウム酸化物Z E 1 (酸化セリウム/酸化イットリウム/酸化ジルコニウム重量比: 10/5/85) 10 gを含む触媒Eを得た。

【0059】

【実施例6】実施例1の(b)の工程において、安定化ジルコニウム酸化物Z A 1の代わりに参考例1で調製した安定化ジルコニウム酸化物Z F 1 (酸化セリウム/酸化ネオジム/酸化ジルコニウム重量比: 10/5/85) を添加したこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 g、酸化ジルコニウム5 g、及び安定化ジルコニウム酸化物Z F 1 (酸化セリウム/酸化ネオジム/酸化ジルコニウム重量比: 10/5/85) 10 gを含む触媒Fを得た。

【0060】

【実施例7】実施例6の(b)の工程において、安定化ジルコニウム酸化物Z F 1の量を160 gに変えたこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 g、酸化ジルコニウム5 g、及び安定化ジルコニウム酸化物Z F 1 (酸化セリウム/酸化ネオジム/酸化ジルコニウム重量比: 10/5/85) 20 gを含む触媒Gを得た。

【0061】

【実施例8】実施例6の(b)の工程において、安定化ジルコニウム酸化物Z F 1の量を240 gに変えたこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 g、酸化ジルコニウム5 g、及び安定化ジルコニウム酸化物Z F 1 (酸化セリウム/酸化ネオジム/酸化ジルコニウム重量比: 10/5/85) 30 gを含む触媒Hを得た。

【0062】

【実施例9】実施例6の(b)の工程において、安定化ジルコニウム酸化物Z F 1の量を400 gに変えたこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 g、酸化ジルコニウム5 g、及び安定化ジルコニウム酸化物Z F 1 (酸化セリウム/酸化ネオジム/酸化ジルコニウム重量比: 10/5/85) 50 gを含む触媒Iを得た。

【0063】

【実施例10】実施例6の(b)の工程において、酢酸ジルコニルを添加しなかったこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4

g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 g、及び安定化ジルコニウム酸化物Z F 1 (酸化セリウム/酸化ネオジム/酸化ジルコニウム重量比: 10/5/85) 10 gを含む触媒Jを得た。

【0064】

【実施例11】実施例1の(b)の工程において、安定化ジルコニウム酸化物Z A 1の代わりに参考例1で調製した安定化ジルコニウム酸化物Z I (酸化セリウム/酸化ネオジム/酸化ジルコニウム重量比: 10/5/85) を添加したこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 g、酸化ジルコニウム5 g、及び安定化ジルコニウム酸化物Z I (酸化セリウム/酸化ネオジム/酸化ジルコニウム重量比: 10/5/85) 10 gを含む触媒Kを得た。

【0065】

【比較例1】実施例6の(b)の工程において、安定化ジルコニウム酸化物Z F 1を添加しなかったこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 g、酸化ジルコニウム5 gを含む触媒Lを得た。

【0066】

【比較例2】実施例6の(b)の工程において、安定化ジルコニウム酸化物Z F 1を添加せず、酢酸ジルコニルの添加量を酸化ジルコニウム換算にして120 gとしたこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 g、酸化ジルコニウム15 gを含む触媒Mを得た。

【0067】

【比較例3】実施例6の(b)の工程において、酸化セリウムを添加しなかったこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化ジルコニウム5 g、及び安定化ジルコニウム酸化物Z F 1 (酸化セリウム/酸化ネオジム/酸化ジルコニウム重量比: 10/5/85) 10 gを含む触媒Nを得た。

【0068】

【比較例4】実施例6の(b)の工程において、安定化ジルコニウム酸化物Z F 1及び酢酸ジルコニルを添加しなかったこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 gを含む触媒Oを得た。

【0069】

【実施例12】実施例6の(b)の工程において、安定化ジルコニウム酸化物Z F 1の代わりに参考例1で調製した安定化ジルコニウム酸化物Z F 2 (酸化セリウム/酸化ネオジム/酸化ジルコニウム重量比: 5/5/90) を添加したこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80

0 g、酸化セリウム30 g、酸化ジルコニウム5 g、及び安定化ジルコニウム酸化物ZF2（酸化セリウム／酸化ネオジム／酸化ジルコニウム重量比：5／5／90）10 gを含む触媒Pを得た。

【0070】

【実施例13】実施例6の（b）の工程において、安定化ジルコニウム酸化物ZF1の代わりに参考例1で調製した安定化ジルコニウム酸化物ZF3（酸化セリウム／酸化ネオジム／酸化ジルコニウム重量比：10／10／80）を添加したこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 g、酸化ジルコニウム5 g、及び安定化ジルコニウム酸化物ZF3（酸化セリウム／酸化ネオジム／酸化ジルコニウム重量比：10／10／80）10 gを含む触媒Qを得た。

【0071】

【実施例14】実施例6の（b）の工程において、安定化ジルコニウム酸化物ZF1の代わりに参考例1で調製した安定化ジルコニウム酸化物ZF4（酸化セリウム／酸化ネオジム／酸化ジルコニウム重量比：15／15／70）を添加したこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 g、酸化ジルコニウム5 g、及び安定化ジルコニウム酸化物ZF4（酸化セリウム／酸化ネオジム／酸化ジルコニウム重量比：15／15／70）10 gを含む触媒Rを得た。

【0072】

【実施例15】実施例1の（b）の工程において、安定化ジルコニウム酸化物ZA1の代わりに参考例1で調製した安定化ジルコニウム酸化物ZG（酸化セリウム／酸化ネオジム／酸化アルミニウム／酸化ジルコニウム重量比：10／5／5／80）を添加したこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 g、酸化ジルコニウム5 g、及び安定化ジルコニウム酸化物ZG（酸化セリウム／酸化ネオジム／酸化アルミニウム／酸化

*化ジルコニウム重量比：10／5／5／80）10 gを含む触媒Sを得た。

【0073】

【実施例16】実施例1の（b）の工程において、安定化ジルコニウム酸化物ZA1の代わりに参考例1で調製した安定化ジルコニウム酸化物ZH（酸化セリウム／酸化プラセオジム／酸化アルミニウム／酸化ジルコニウム重量比：10／5／5／80）を添加したこと以外は同様の方法にて、完成触媒1リッター当り、白金及びロジウム1.4 g、アルミナ80 g、酸化セリウム30 g、酸化ジルコニウム5 g、及び安定化ジルコニウム酸化物ZH（酸化セリウム／酸化アルミニウム／酸化ネオジム／酸化アルミニウム／酸化ジルコニウム重量比：10／5／5／80）10 gを含む触媒Tを得た。

【0074】

【試験例1】参考例1で共沈法により調製した安定化ジルコニウム酸化物ZF1（酸化セリウム／酸化ネオジム／酸化ジルコニウム重量比：10／5／85）、ZF1と同一組成である含浸法により調製した安定化ジルコニウム酸化物ZI（酸化セリウム／酸化ネオジム／酸化ジルコニウム重量比：10／5／85）および共沈法によって調製したセリウムとジルコニウムのみから成る2成分系安定化ジルコニウム酸化物ZJ（酸化セリウム／酸化ジルコニウム重量比：10／90）を1000℃で空气中5時間焼成後、酸素吸着量の測定を行った。測定は通常の吸着測定装置を用いヘリウム中で500℃まで昇温し、500℃で10分間水素にて還元処理しその後500℃にてヘリウム中で酸素パルスを打ち込み吸着平衡となるまでの酸素吸着量を求めることにより行った。

【0075】表1に示すように安定化ジルコニウム酸化物ZF1およびZIは、セリウムとジルコニウムのみから成る安定化ジルコニウム酸化物ZJより大きな酸素吸着量（酸素貯蔵能）を1000℃焼成後においても保持していた。

【0076】

【表1】

第 1 表

安定化ジルコニウム 酸化物の種類	酸素吸着量 (μ mol/g)
ZF1	85
ZI	34
ZJ	25

【0077】*1：ZF1は共沈法により調製した酸化セリウム／酸化ネオジム／酸化ジルコニウム重量比が1

0／5／85である安定化ジルコニウム酸化物

*2：ZIは含浸法により調製した酸化セリウム／酸化

ネオジウム／酸化ジルコニウム重量比が10／5／85である安定化ジルコニウム酸化物

*3：Zrは共沈法により調製した酸化セリウム／酸化ジルコニウム重量比が10／90である安定化ジルコニウム酸化物

【0078】

【試験例2】実施例1～16および比較例1～4で得られた各々の触媒（サンプル記号A～T）は、以下の方法にて耐久試験を行った後、その触媒性能を評価した。

【0079】耐久条件

耐久試験は、各触媒をステンレス製のマルチコンバーターに実際の排ガスと同様な排ガスを50時間流すことによって行った。

【0080】運転モード：定常運転（A/F＝14.6）60秒、減速運転（燃料カット、高酸化雰囲気）5秒

触媒床温度：850℃

燃料：ガソリン（無鉛）

触媒性能評価条件

触媒の性能評価は、各触媒をサンプリング管を取り付けた上記同様のマルチコンバーターに充填し、各触媒の入口および出口ガス成分を燃焼製作所MEXA8120で分析することにより行った。この場合、排ガスとしては、実際の排ガスと同様なガスを使用した。性能評価は、以下の条件にて行った。

【0081】空燃比：14.55、14.70、14.85（A/F＝±0.5）

10 SV：133,000/Hr

触媒入口温度：400℃

変動周期：2.0Hz

尚、各成分（CO、HC、NO_x）の浄化率は、上記各A/Fにおける浄化率の平均値にて示した。

【0082】この結果を第2表～第3表に示した。

【0083】

【表2】

第 2 表

例	触媒	安定化ジルコニウム 酸化物の種類	安定化ジルコニウム 酸化物添加量 (g/l)	酸化セリウム添加量 (g/l)	酸化ジルコニウム添加量 (g/l) ZrO ₂ 換算	浄化率(%)		
						CO	HIC	NO
実施例 1	A	CeO ₂ /Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	10	30	5	84	89	69
実施例 2	B	CeO ₂ /Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	10	30	5	86	90	70
実施例 3	C	CeO ₂ /Pr ₂ O ₃ /ZrO ₂	10	30	5	85	90	70
実施例 4	D	CeO ₂ /CaO/ZrO ₂	10	30	5	87	91	71
実施例 5	E	CeO ₂ /Y ₂ O ₃ /ZrO ₂	10	30	5	86	89	70
実施例 6	F	CeO ₂ /Nd ₂ O ₃ /ZrO ₂	10	30	5	88	92	72
実施例 7	G	CeO ₂ /Nd ₂ O ₃ /ZrO ₂	20	30	5	89	91	72
実施例 8	H	CeO ₂ /Nd ₂ O ₃ /ZrO ₂	30	30	5	91	92	74
実施例 9	I	CeO ₂ /Nd ₂ O ₃ /ZrO ₂	50	30	5	92	93	75
実施例 10	J	CeO ₂ /Nd ₂ O ₃ /ZrO ₂	10	30	無添加	87	90	72
実施例 11	K	CeO ₂ /Nd ₂ O ₃ /ZrO ₂	10	30	5	82	87	68
比較例 1	L	---	無添加	30	5	77	86	65
比較例 2	M	---	無添加	30	15	76	85	59
比較例 3	N	CeO ₂ /Nd ₂ O ₃ /ZrO ₂	10	無添加	5	73	79	59
比較例 4	O	---	無添加	30	無添加	75	81	60

【0084】*1：各サンプルとも850℃、50時間耐久試験後に評価した結果である。

【0085】*2：各サンプルの白金族元素比及び量は、Pt/Rh=5/1、1.4g/lで一定であり、そのセル数は、400 cpi²にて一定とした触媒である。

【0086】*3：各サンプルは表中に記載した以外の触媒成分として、活性アルミナ80g/lを含む触媒である。

【0087】*4：安定化ジルコニウム酸化物は実施例11で使用了のもののみが含浸法により調製され、それ以外は共沈法によるものであり、その組成は、酸化ジル

コニウムが85重量パーセント、酸化セリウムが10重量パーセント、酸化アルミニウム、酸化ランタン、酸化プラセオジム、酸化カルシウム、酸化イットリウム、酸化ネオジムのうちの1種が5重量パーセントである。

*5：浄化性能評価条件

空燃比：11.55、14.70、14.85 (A/F=0.5)

SV：133.000/Hr

触媒入口温度：400℃

変動周期：2.0Hz

浄化率(%)：上記空燃比における浄化率の平均値。

【0088】

【表3】

第3表

例	触媒	安定化ジルコニウム酸化物の種類	安定化ジルコニウム酸化物 (g/l)	浄化用 (%)		
				CO	HIC	NO
実施例 6	F	$\text{CeO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 10/5/85$	10	88	92	72
実施例 12	P	$\text{CeO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 5/5/90$	10	86	91	71
実施例 13	Q	$\text{CeO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 10/10/80$	10	88	91	72
実施例 14	R	$\text{CeO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 15/15/70$	10	86	90	71
実施例 15	S	$\text{CeO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 10/5/5/80$	10	88	91	72
実施例 16	T	$\text{CeO}_2/\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 10/5/5/80$	10	87	90	71
比較例 1	L	-----	無添加	77	86	65

【0089】*1：各サンプルとも850℃、50時間耐久試験後に評価した結果である。

【0090】*2：各サンプルの白金族元素比及び量は、 $\text{Pt}/\text{Rh} = 5/1$ 、 1.4 g/l で一定であり、そのセル数は、 400 cpi にて一定とした触媒である。

【0091】*3：各サンプルは表中に記載した以外の触媒成分として、活性アルミナ 80 g/l を含む触媒である。

【0092】*4：各安定化ジルコニウム酸化物は、共通法にて調製されたものである。

【0093】*5：浄化性能評価条件

空燃比：14.55、14.70、14.85 ($\text{A}/\text{F} = 50$

± 0.5)

$\text{SV} : 133.000/\text{Hr}$

触媒入口温度：400℃

変動周期：2.0 Hz

浄化率 (%)：上記空燃比における浄化率の平均値。

【0094】第2表は、850℃高温耐久後の各触媒において、安定化ジルコニウム酸化物の添加の浄化性能に対する効果を示す。

【0095】第2表からわかるように、酸化セリウム及び任意にジルコニウム化合物を含む従来の触媒と新しい酸素貯蔵能を持つ安定化ジルコニウム酸化物とを組み合わせた触媒（サンプル記号：A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K）は、850℃における高温耐久後

においても優れた浄化性能を示した。

【0096】第3表は、850℃高温耐久後の各触媒において、安定化ジルコニウム酸化物中の酸化セリウムと酸化ネオジムと酸化ジルコニウムの重量比の浄化性能に対する効果を示す。

【0097】第3表からわかるように、酸化セリウムと酸化ネオジムと酸化ジルコニウムからなる安定化ジルコニウム酸化物を含む触媒（触媒記号：F、P、Q、R）はその重量比が5～15／5～15／90～70の組み合わせの範囲内において、従来触媒（触媒記号：Z）と較べた場合、高温耐久後に優れた性能を示した。

【0098】また、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムおよび酸化ネオジムまたは酸化プラセオジムからなる安定化ジルコニウム酸化物を含む触媒（触媒記号：S、T）においても、従来の触媒（触媒記号Z）に較べ、高温耐久後に優れた性能を示した。

【0099】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、従来のすくなくとも1種類の白金族元素、活性アルミナ、酸化セリウム、及び任意にジルコニウム化合物を含む触媒に、耐燃性を有し、かつ、特異な酸素貯蔵性能を有する、酸化セリウムとランタン、プラセオジム、イットリウム、ネオジム、2A族および3B族から選ばれた1種類または1種類以上の金属酸化物により安定化されたジルコニウム酸化物を組み合わせることによって、高温耐久後の低温における浄化性能を向上させた。

【0100】これによって、850℃高温耐久後の低温（400℃）における浄化率にて評価した場合、従来の触媒に較べ、全ての規制物質（CO、HC、NO_x）についてその浄化率を1～15%向上させる触媒を提供することが可能となった。